

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168479

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C10M145/36  
C09K 3/00  
C09K 5/04  
C10M129/16  
C10M129/70  
C10M145/38  
C10M169/04  
// (C10M169/04  
C10M105:38  
C10M145:36  
C10M145:38  
C10M129:16  
C10M129:70 )  
C10N 20:00  
C10N 30:04  
C10N 40:30

(21)Application number : 08-352134

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 11.12.1996

(72)Inventor : OOSHIMA YOSHIKI  
HAGIWARA TOSHIYA  
TOGASHI HIROYASU  
KOBAYASHI YUICHIRO  
TAIRA KOJI

## (54) REFRIGERATOR OIL AND REFRIGERATOR WORKING FLUID COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a refrigerator oil for a chlorofluorocarbon substitute refrigerant, excellent in the prevention of the deposition of stains on, e.g. capillaries in a refrigerating cycle by blending an ester base oil with an ether compound in a specified amount (above critical micelle concentration).

SOLUTION: This oil contains 100 pts.wt. ester base oil and 2-25 pts.wt. ether compound represented by the formula  $R_1O(EO)_m(PO)_nR_2$  and has a volume receptivity at 25° C of at least  $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ . In the formula,  $R_1$  is a 1-36C, preferably 1-24C, hydrocarbon group;  $R_2$  is H, a 1-36C, preferably 1-24C, hydrocarbon group, or a 1-24C, preferably 1-18C, acyl group; EO is an oxyethylene group; PO is an oxypropylene group; and m is 0 to 50, and n is 0 to 50, provided that  $m+n=(1 \text{ to } 100)$ . The concentration of the ether compound is preferably 1-20wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

6/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168479

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 1 0 M 145/36		C 1 0 M 145/36
C 0 9 K 3/00	1 1 2	C 0 9 K 3/00
5/04		5/04
C 1 0 M 129/16		C 1 0 M 129/16
129/70		129/70

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-352134

(22) 出願日 平成8年(1996)12月11日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 大島 良暁

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 萩原 敏也

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 富樫 博晴

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油及び冷凍機作動流体用組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、汚れ付着の抑制に優れた代替フロン冷媒用の冷凍機油及び冷凍機作動流体用組成物、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制方法、および冷凍サイクル内の汚れ付着抑制剤を提供することにある。

【解決手段】 エステル基油 100重量部に対して、式

(1) で表される化合物 2~25重量部を含有し、かつ25℃における体積抵抗率が  $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である冷凍機油。

$R_1O(EO)_m(PO)_nR_2$  (1)

(式中、 $R_1$ は炭素数1~36の炭化水素基を示す。 $R_2$ は水素原子、炭素数1~36の炭化水素基あるいは炭素数1~2.4のアシル基を示す。また、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を表す。なお、 $m$ は0~50、 $n$ は0~50、 $m+n$ は1~100である。)

FP04-0241-
00WD-NM
04.11.09
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル基油 100重量部に対して、式

(1) で表される化合物 2~25重量部を含有し、かつ25℃における体積抵抗率が  $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である冷凍機油。

$R_1O(EO)_m(PO)_nR_2$  (1)

(式中、 $R_1$ は炭素数 1~36の炭化水素基を示す。 $R_2$ は水素原子、炭素数 1~36の炭化水素基あるいは炭素数 1~24のアシル基を示す。また、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を表す。なお、 $m$ は 0~50、 $n$ は 0~50、 $m+n$ は 1~100である。)

【請求項2】 冷凍機油中の式 (1) で表される化合物の濃度が 1~20重量%である請求項1記載の冷凍機油。

【請求項3】 エステル基油が炭素数 2~10の 2~6 価の飽和脂肪族多価アルコールと、炭素数 2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル基油である請求項1又は2記載の冷凍機油。

【請求項4】 請求項1~3いずれか記載の冷凍機油とハイドロフルオロカーボンを含む冷凍機作動流体用組成物。

【請求項5】 請求項1~3いずれか記載の冷凍機油を用いることを特徴とする、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制方法。

【請求項6】 式 (1) で表される化合物を有効成分とする、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制剤。

$R_1O(EO)_m(PO)_nR_2$  (1)

(式中、 $R_1$ は炭素数 1~36の炭化水素基を示す。 $R_2$ は水素原子、炭素数 1~36の炭化水素基あるいは炭素数 1~24のアシル基を示す。また、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を表す。なお、 $m$ は 0~50、 $n$ は 0~50、 $m+n$ は 1~100である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 エステル基油と特定のエーテル化合物を含有した冷凍機油、さらに該冷凍機油とハイドロフルオロカーボンからなる冷凍機作動流体用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、オゾン層保護のため、これまで冷蔵庫やルームエアコン等に使用されてきた冷媒であるクロロフルオロカーボン(CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)系フロンが使用禁止または規制されつつある。そのため、代替フロンとしてハイドロフルオロカーボン(HFC)系のものが使用されるようになってきた。この代替フロンは、CFC、HCFC系のフロンよりも極性が高いため、冷凍機油として従来より一般に使用されている鉱物油やアルキルベンゼン等の潤滑油との相溶性が悪く、低温で二相分離を起こす。そこで冷凍機油も鉱物油系、アルキルベンゼン系からより極性の高いエステル

系、エーテル系、カーボネート系等が使用されるようになってきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、代替フロン冷媒に適合した上記の冷凍機油を用いた場合、これまでの冷凍機油にない問題が生じてきた。それは、冷凍サイクル内の汚れ付着による冷凍効率の低下である。冷凍サイクル内における汚れは、冷凍機油の熱、空気あるいは加水分解による劣化物や、冷凍機の製造及び組み立て時に使用される鉱物油系や炭化水素合成油系等の各種の油、例えば、引き抜き油、切削油、防錆油、プレス油、洗浄液等に由来するもの、と考えられている。本発明は上記の現状をふまえ、汚れ付着の抑制に優れた代替フロン冷媒用の冷凍機油及び冷凍機作動流体用組成物を提供することを目的とするものである。本発明の他の目的は、本発明の冷凍機油を用いた冷凍サイクル内の汚れ付着抑制方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制剤を提供することにある。

【0004】 なお、これまでエステル基油とポリアルキレングリコールの混合油に関しては、代替フロンとの相溶性に優れた特定のポリアルキレングリコール(特開平 5-32985 号公報)を配合したり、粘度調整剤としてポリアルキレングリコールを用いる(特開平 5-209181号公報)といった報告がある。しかし、汚れ付着の抑制を目的とした冷凍機油の発明に関しては記載がない。一方、特開平 8-73880 号公報には、オキサソリン化合物の添加した冷凍機油が汚れを防止することが述べられている。しかし、オキサソリン化合物はそれ自身の熱安定性が悪く、これにより冷凍機油を劣化させ汚れを増大させる可能性がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エステル基油と特定のエーテル化合物を配合することにより、キャピラリーなど冷凍サイクル内の汚れ付着抑制力が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明の要旨は、(1) エステル基油 100重量部に対して、式 (1) で表される化合物 2~25重量部を含有し、かつ25℃における体積抵抗率が  $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である冷凍機油、

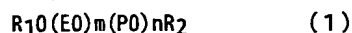
$R_1O(EO)_m(PO)_nR_2$  (1)

(式中、 $R_1$ は炭素数 1~36の炭化水素基を示す。 $R_2$ は水素原子、炭素数 1~36の炭化水素基あるいは炭素数 1~24のアシル基を示す。また、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を表す。なお、 $m$ は 0~50、 $n$ は 0~50、 $m+n$ は 1~100である。)

(2) 冷凍機油中の式 (1) で表される化合物の濃度が 1~20重量%である前記 (1) 記載の冷凍機油、

(3) エステル基油が炭素数 2~10の 2~6 価の飽和

脂肪族多価アルコールと、炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル基油である前記(1)又は(2)記載の冷凍機油、(4) 前記(1)～(3)いずれか記載の冷凍機油とハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物、(5) 前記(1)～(3)いずれか記載の冷凍機油を用いることを特徴とする、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制方法、(6) 式(1)で表される化合物を有効成分とする、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制剤、に関する。



(式中、 $R_1$ は炭素数1～36の炭化水素基を示す。 $R_2$ は水素原子、炭素数1～36の炭化水素基あるいは炭素数1～24のアシル基を示す。また、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を表す。なお、 $m$ は0～50、 $n$ は0～50、 $m+n$ は1～100である。)

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

#### 1. 本発明の冷凍機油

##### 1-1 エーテル化合物について

式(1)で表される化合物が好ましく使用される。



(式中、 $R_1$ は炭素数1～36の炭化水素基を示す。 $R_2$ は水素原子、炭素数1～36の炭化水素基あるいは炭素数1～24のアシル基を示す。また、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を表す。なお、 $m$ は0～50、 $n$ は0～50、 $m+n$ は1～100である。)

【0008】ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、 $R_1$ は炭素数は1～36の炭化水素基で、好ましくは炭素数1～24、より好ましくは炭素数1～18、さらに好ましくは炭素数1～14の炭化水素基である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、 $R_2$ は水素原子、炭素数1～36の炭化水素基あるいは炭素数1～24のアシル基であり、好ましくは水素原子かあるいは炭素数1～24、より好ましくは炭素数1～18、さらに好ましくは炭素数1～14の炭化水素基である。アシル基としては、好ましくは炭素数1～18、さらに好ましくは炭素数1～14である。

【0009】また、電気絶縁性、熱安定性、低温流動性、吸湿性の観点から、 $m$ は0～50、好ましくは0～30、より好ましくは0～20、さらに好ましくは0～10である。電気絶縁性の観点から $n$ は0～50、好ましくは0～30、より好ましくは0～20、さらに好ましくは0～10である。また、電気絶縁性、熱安定性、吸湿性、汚れ付着抑制の観点から $m$ 、 $n$ の合計数は、1～100、好ましくは1～60、より好ましくは1～40、さらに好ましくは2～40、特に好ましくは2～30である。また、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、融点は25℃以下が好ましく、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは0℃以下、特に好ましくは-15℃以

下、最も好ましくは-25℃以下である。同様にハイドロフルオロカーボンとの相溶性、吸湿性の観点から、分子量は3000以下が好ましく、より好ましくは、2000以下、さらに好ましくは1500以下、特に好ましくは1000以下である。

【0010】本発明において用いられる、式(1)で表される化合物の25℃における体積抵抗率は電気絶縁性の観点から、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に好ましくは $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましい。

【0011】本発明において用いられる、式(1)で表される化合物の酸価は特に限定されないが、金属材料の腐食、耐摩耗性の低下、熱安定性の低下、および電気絶縁性の低下を抑制する観点から1mgKOH/g以下が好ましく、0.2mgKOH/g以下がより好ましく、0.1mgKOH/g以下がさらに好ましく、0.05mgKOH/g以下が特に好ましい。

【0012】本発明において用いられる、式(1)で表される化合物の水酸基価は特に限定されないが、0.1～500mgKOH/gが好ましく、0.1～300mgKOH/gがより好ましく、0.1～250mgKOH/gがさらに好ましく、0.1～200mgKOH/gが特に好ましい。耐摩耗性の観点から0.1mgKOH/g以上が好ましく、吸湿性の観点から500mgKOH/g以下が好ましい。

【0013】本発明において用いられる、式(1)で表される化合物のハイドロフルオロカーボンとの低温での二相分離温度は低いことが望ましく、10℃以下が好ましく、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは、-10℃以下、特に好ましくは-30℃以下、最も好ましくは、-50℃以下である。また、高温での二相分離温度は高いことが望ましく、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上がさらに好ましく、60℃以上が特に好ましく、80℃以上が最も好ましい。

【0014】本発明において用いられる、式(1)で表される化合物の100℃における動粘度は特に限定されないが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性と潤滑性の観点から、1～100mm<sup>2</sup>/sが好ましく、1～50mm<sup>2</sup>/sがより好ましく、1～30mm<sup>2</sup>/sがさらに好ましく、1～20mm<sup>2</sup>/sが特に好ましい。

#### 【0015】1-2 基油について

##### (1) エステル基油

本発明に用いられるエステル基油としては、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性があり、流動点が0℃以下であり、オキシアルキレン基を含有する化合物を溶解するエステルであれば特に限定されるものではない。例えば、以下の群より選ばれるエステルが好ましいものとして挙げられる。

(a) 炭素数2～10の2～6価の飽和脂肪族多価アルコール(成分-1)と、炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体(成分-2)とから得られるエステル。

(b) 炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコール(成分-3)と、炭素数2～10の2～6価の多価カルボン酸またはその誘導体(成分-4)とから得られるエステル。

(c) 炭素数2～10の2～6価の飽和脂肪族多価アルコール(成分-1)と、炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体(成分-2)および炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪酸ジカルボン酸又はその誘導体(成分-5)とから得られるエステル。

(d) 炭素数2～10の2～6価の飽和脂肪族多価アルコール(成分-1)および炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコール(成分-3)と、炭素数2～10の2～6価の多価カルボン酸又はその誘導体(成分-4)とから得られるエステル。

#### 【0016】成分-1について

成分-1のアルコールの価数は2～6価であり、好ましくは2～4価である。適切な粘度を有する観点から価数は2以上が好ましく、必要以上の粘度を避ける観点及びハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、6以下が好ましい。また、その炭素数は2～10であり、好ましくは2～6である。適切な粘度を有する観点から炭素数は2以上が好ましく、必要以上の粘度を避ける観点及びハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。また、耐熱性の面から不飽和の結合を含まない方が好ましい。成分-1のアルコールの具体例としては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトール等のヒンダードアルコール、並びに、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ソルビトール、及びマンニトール等の多価アルコールが挙げられる。この中で、耐熱性の面からヒンダードアルコールが特に優れている。

#### 【0017】成分-2について

成分-2のカルボン酸の炭素数は2～9であり、好ましくは5～9である。金属に対する腐食性を抑える観点からすると炭素数は2以上が好ましく、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から9以下が好ましい。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性や耐加水分解性や熱安定性の観点からは直鎖飽和脂肪酸よりも分岐鎖飽和脂肪酸の方がより好ましい。反面、潤滑性の観点からは分岐鎖飽和脂肪酸よりは直鎖飽和脂肪酸の方が好ましい。本発明においては、冷凍機油、冷凍機作動流体用組成物としての利用の態様に応じて好適なものが選択される。また、耐熱性の面からは、不飽和結合を含まない方がより好ましい。成分-2のカルボン酸の具体例としては、バ

レリン酸、イソバレリン酸、2-メチル酪酸、カプロン酸、エナント酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸等が挙げられる。また、成分-2のカルボン酸誘導体の具体例としては、これらのカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル等の炭素数1～4の低級アルキルエステル、及び酸無水物等が挙げられる。

#### 【0018】成分-3について

成分-3のアルコールの炭素数は1～10であり、好ましくは5～9である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性や耐加水分解性の点からは直鎖飽和アルコールよりも分岐鎖飽和アルコールの方がより好ましい。潤滑性の点からは分岐鎖飽和アルコールよりも直鎖飽和アルコールの方がより好ましい。本発明においては、冷凍機油、冷凍機作動流体用組成物としての利用の態様に応じて好適なものが選択される。また、耐熱性の面からは、不飽和結合を含まない方がより好ましい。成分-3のアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール、2,2-ジメチルプロパノール、ヘキサノール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、2,3-ジメチルブタノール、ヘプタノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、デシルアルコール、及び2,4,6-トリメチルヘプタノール等が挙げられる。これらの中で、工業的な入手性の観点からヘキサノール、3-メチルヘキサノール、ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、ノナノール等が好ましい。

#### 【0019】成分-4について

成分-4のカルボン酸の価数は2～6価であり、好ましくは2～4価、さらに好ましくは2～3価である。適切な粘度を有する観点から価数は2以上が好ましく、必要以上の粘度を避ける観点及びハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から6以下が好ましい。また、その炭素数は2～10であり、好ましくは4～9である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。成分-4のカルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪酸ジカルボン酸や、1,2,3-プロパントリカルボン酸、β-メチルトリカルボン酸等の飽和脂肪酸トリカルボン酸、並びに、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸等が挙げられる。また成分-4のカルボン酸誘導体の具体例としては、これらカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル等の炭素数1～4の低級アルキルエステ

ル、酸無水物等が挙げられる。これらの中で、工業的な入手性の観点からグルタル酸、アジピン酸等が好ましい。

#### 【0020】成分-5について

成分-5のカルボン酸の炭素数は2~10であり、好ましくは4~6である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。また、耐熱性の面からは、不飽和結合を含まない方が好ましい。成分-5のカルボン酸の具体例としては、成分-4で挙げられたカルボン酸の中の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、成分-5のカルボン酸誘導体の具体例としては、当該ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル等の炭素数1~4の低級アルキルエステル、酸無水物等が挙げられる。

【0021】本発明に用いられる前記の(a)~(d)記載のエステル中、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性、熱安定性、潤滑性、電気絶縁性の要求性能のバランスを考慮すると、特に(a)記載のエステルが好ましい。(a)記載のエステルのうち、特に多価アルコールとして炭素数2~10の2~6価のヒンダードアルコールを用い、モノカルボン酸として炭素数5~9の飽和脂肪族モノカルボン酸を用いたヒンダードエステルが特に好ましい。多価アルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が好ましい。モノカルボン酸としては、バレリン酸、イソバレリン酸、2-メチル酪酸、カプロン酸、エナント酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸等が好ましい。

【0022】(a)記載の好ましいエステルの具体例としては、ネオペンチルグリコールの3,5,5-トリメチルヘキサン酸エステル、ネオペンチルグリコールの2-エチルヘキサン酸エステル、トリメチロールプロパンの3,5,5-トリメチルヘキサン酸エステル、トリメチロールプロパンの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンの2-エチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/2-エチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのバレリン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのバレリン酸/イソバレリン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのエナント酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-エチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-メチルヘ

キサン酸/2-エチルペンタン酸/2-エチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのカプリル酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/2-エチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-エチルヘキサン酸エステル等が挙げられる。

【0023】本発明に用いられるエステルは、上記の各成分から通常行われる公知のエステル化反応やエステル交換反応により得ることができる。即ち、前述の(a)のエステルに関しては、成分-1のアルコールの1種以上と、成分-2のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、(b)のエステルに関しては、成分-3のアルコールの1種以上と、成分-4のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、(c)のエステルに関しては、成分-1のアルコールの1種以上と、成分-2のカルボン酸又はその誘導体の1種以上および成分-5のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、並びに(d)のエステルに関しては、成分-1のアルコール1種以上および成分-3のアルコール1種以上と、成分-4のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、通常行われる公知のエステル化反応やエステル交換反応により得ることができる。

【0024】本発明において用いられる、上記のようにして得られるエステルの酸価は特に限定されないが、金属材料の腐食、耐摩耗性の低下、熱安定性の低下、および電気絶縁性の低下を抑制する観点から1mgKOH/g以下が好ましく、0.2mgKOH/g以下がより好ましく、0.1mgKOH/g以下がさらに好ましく、0.05mgKOH/g以下が特に好ましい。本発明に用いられるエステルの水酸基価は特に限定されないが、0.1~50mgKOH/gが好ましく、0.1~30mgKOH/gがより好ましく、0.1~20mgKOH/gがさらに好ましく、0.1~10mgKOH/gが特に好ましい。耐摩耗性の観点から0.1mgKOH/g以上が好ましく、吸湿性の観点から50mgKOH/g以下が好ましい。本発明に用いられるエステルのよう素価(1g/100g)は特に限定されないが、得られる冷凍機油の熱酸化安定性の観点から10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましく、1以下が特に好ましい。本発明に用いられるエステルのハイドロフルオロカーボンとの低温での二相分離温度は低いことが望ましく、10℃以下が好ましく、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは、-10℃以下、特に好ましくは-30℃以下、最も好ましくは、-50℃以下である。また、高温での二相分離温度は高いことが望ましく、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上がさらに好ましく、60℃以上が特に好ましく、80℃以上が最も好ましい。本発明に用いられるエステルの40℃における動粘度は、特に限定されないが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性と潤滑性の観点から、1~200mm<sup>2</sup>/sが好ましく、1~150mm<sup>2</sup>/sがより好ましく、

5~100mm<sup>2</sup>/sがさらに好ましく、5~75mm<sup>2</sup>/s が特に好ましい。また、100℃における動粘度は特に限定されないが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性と潤滑性の観点から、1~100mm<sup>2</sup>/sが好ましく、1~50mm<sup>2</sup>/s がより好ましく、1~30mm<sup>2</sup>/s がさらに好ましく、1~15mm<sup>2</sup>/s が特に好ましい。

#### 【0025】(2) 混合油

本発明に用いられるエステル基油に、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲で、鉱物油やポリ $\alpha$ -オレフィン、アルキルベンゼン、本発明以外のエステル、式(1)で表される化合物以外のポリアルキレングリコール、カーボネート、パーフルオロポリエーテル、ヤリン酸エステル等の合成油をさらに混合しても良い。具体的な例は「新版 潤滑の物理化学」(幸書房、1978年)の180~224頁等に述べられている。

#### 【0026】1-3 配合量

エステル基油と式(1)で表される化合物の配合量は、汚れ防止の観点からすると、式(1)で表される化合物の濃度が臨界ミセル濃度以上となる量が好ましく、また、冷凍機油としての基本性能、すなわち、動粘度、体積抵抗率、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性等を満足する範囲の配合量が好ましい。通常、汚れ付着抑制、体積抵抗率の観点から、エステル基油 100重量部に対して、式(1)で表される化合物 2~25重量部が好ましく、より好ましくは2~20重量部、さらに好ましくは2~15重量部、特に好ましくは2~12重量部、さらに特に好ましくは2~10重量部、最も好ましくは2~5重量部である。また、冷凍機油中の式(1)で表される化合物の濃度は、1~20重量%が好ましく、さらに好ましくは1~15重量%、特に好ましくは1~10重量%であり、最も好ましくは1~5重量%である。

#### 【0027】1-4 他の添加剤について

本発明の冷凍機油には、通常使用される水や酸を除去するためのエポキシ化合物、アセタール・ケタール化合物、カルボジイミド化合物や酸化防止剤、極圧剤、油性向上剤、消泡剤、清浄分散剤、防錆剤、抗乳化剤、粘度指数調整剤、金属不活性化剤及び流動点降下剤等の各種潤滑油添加剤を添加して使用することができる。

#### 【0028】1-5 冷凍機油としての物性

本発明の冷凍機油は、電気絶縁性の観点から、25℃における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましい。体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では冷凍機のリーク電流が大きくなり、実用性に欠ける。本発明における体積抵抗率の測定法は、JIS C2101に準拠し、温度25℃の恒温槽(株)ナガノ科学機械製作所製)中で測定を行う。また、液体用電極セルとして総研電機株式会社のELECTRODE (TYPE) OBE-2を、抵抗測定器としては株式会社アドバンテストのR8340Aを用いる。

#### 【0029】2. 冷凍機作動流体用組成物

##### 2-1 ハイドロフルオロカーボン(HFC) について

ここで用いられるハイドロフルオロカーボン(HFC)とは、通常、冷凍機作動流体用組成物を構成するために用いられるものであれば特に限定されないが、好ましくはジフルオロメタン(HFC32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC134)、ペンタフルオロエタン(HFC125)等であり、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタンが好ましい。これらのハイドロフルオロカーボンは単独で用いても良く、または2種類以上のハイドロフルオロカーボンを混合使用してもよい。本発明の冷凍機作動流体用組成物を冷蔵庫用途に用いる場合は、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)を用いるのが好ましい。本発明の冷凍機作動流体用組成物を空調や産業用冷凍機用途に用いる場合は、冷凍効率の点から、ジフルオロメタン(HFC32)を含有するハイドロフルオロカーボンを用いるのが好ましく、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンと1,1,1,2-テトラフルオロエタンの混合物や、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合物や、ジフルオロメタンと1,1,1,2-テトラフルオロエタンの混合物が特に好ましい。もっとも好ましいハイドロフルオロカーボンの例としては、配合比率は特に限定されるものではないが、例えばジフルオロメタン23重量%/ペンタフルオロエタン25重量%/1,1,1,2-テトラフルオロエタン52重量%からなるハイドロフルオロカーボン、あるいはジフルオロメタン40~60重量%/ペンタフルオロエタン60~40重量%からなるハイドロフルオロカーボンである。また、ジフルオロメタン20~40重量%/1,1,1,2-テトラフルオロエタン80~60重量%からなるハイドロフルオロカーボンである。

##### 【0030】2-2 ハイドロフルオロカーボン(HFC) / 冷凍機油の混合比

本発明のハイドロフルオロカーボン(HFC)を含有する冷凍機作動流体用組成物において、冷凍機油とハイドロフルオロカーボンとの混合比は特に限定されるものではないが、好ましくは冷凍機油/ハイドロフルオロカーボン =  $1/50 \sim 20/1$  (重量比)であり、さらに好ましくは $1/10 \sim 5/1$  (重量比)である。十分な冷凍能力を得る観点から、冷凍機油/ハイドロフルオロカーボンの比が $20/1$ よりハイドロフルオロカーボンの比が高い方が好ましく、冷凍機作動流体用組成物の粘度を好適にする観点から、 $1/50$ より冷凍機油の比率が高い方が好ましい。

##### 【0031】3. 汚れ付着抑制方法および汚れ付着抑制剤

本発明の冷凍機油、冷凍機作動流体用組成物において汚れ付着抑制効果のある汚れは、1)冷凍サイクル内で冷凍機油が熱、空気、水により劣化した化合物、2)冷凍機の製造及び組み立て時に使用される引き抜き油、切削油、

防錆油、プレス油、洗浄液等の工程薬剤、3)これらの工程薬剤が冷凍サイクル内で熱、空気、水により劣化した化合物である。本発明では、前記のような式(1)で表される化合物を含有する冷凍機油を用いることによりキャピラリーなど冷凍サイクル内の汚れ付着を顕著に抑制することができるので、本発明は、本発明の冷凍機油を用いることを特徴とする、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制方法を提供するものである。さらに、式(1)で表される化合物を有効成分とする、冷凍サイクル内の汚れ付着抑制剤を提供するものである。

#### 【0032】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例等に何ら限定されるものではない。実施例等に用いるエステル基油、式(1)で表される化合物、及び汚れを下記に示す。

【0033】エステル基油1：ペンタエリスリトール(1.0モル)と2-エチルヘキサン酸(1.96モル)及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸(2.07モル)のエステル40℃における動粘度(以下Vis 40と略記する)78.2mm<sup>2</sup>/s

100℃における動粘度(以下Vis 100と略記する)8.63mm<sup>2</sup>/s

酸価 0.01mgKOH/g

水酸基価 2.4mgKOH/g

よう素価 1.01g/100g以下

【0034】エステル基油2：トリメチロールプロパン(1.0モル)と3,5,5-トリメチルヘキサン酸(3.0モル)のエステル

Vis 40 50.19mm<sup>2</sup>/s

Vis 100 7.14mm<sup>2</sup>/s

酸価 <0.01mgKOH/g

水酸基価 0.8mgKOH/g

よう素価 1.01g/100g以下

【0035】式(1)で表される化合物：

A：MeO(P0)<sub>24</sub>(E0)<sub>6</sub>H

B：MeO(P0)<sub>24</sub>(E0)<sub>6</sub>Me

C：C40(E0/P0=1.6/1.6)H (ランダム) (C4は直鎖ブチル基)

D：C120(E0)<sub>6</sub>(P0)<sub>2</sub>H (C12は直鎖ドデシル基)

E：C120(P0)<sub>2</sub>(E0)<sub>6</sub>H (C12は直鎖ドデシル基)

F：C120(E0/P0=5/2)H (ランダム) (C12は直鎖ドデシル基)

G：C130(P0)<sub>5</sub>(E0)<sub>8</sub>H (C13は分岐トリデシル基)

H：C130(P0)<sub>7</sub>(E0)<sub>11</sub>H (C13は分岐トリデシル基)

(なお、Meはメチル基、E0はオキシエチレン基、P0はオキシプロピレン基を示す。また、上記化合物のオキシエチレン基、オキシプロピレン基のモル数は平均組成である。)

【0036】汚れa：ポリブテン系の合成金属加工油

Vis 40 300mm<sup>2</sup>/s

汚れb：鉱物油系の金属加工油

Vis 40 20mm<sup>2</sup>/s

汚れc：汚れaの劣化物(劣化物は、小松設備社製ホットチューブ試験装置(HT-201)を使用して、空気流量8ml/分で温度270℃に3分間加熱して作製した。)

【0037】実施例1

本発明の冷凍機作動流体用組成物における汚れ付着抑制力を調べるため、本発明の冷凍機作動流体用組成物の汚れ溶解力を調べた。フロン相溶性試験装置を用いて、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)と試験油を95/5の重量比で混合し、0℃から60℃までの温度範囲で均一に溶解する温度範囲を目視により判定した。なお、この重量比と温度は、冷凍機の運転において汚れが最も付着しやすいキャピラリー入口部の条件を想定したものである。なお、エステル基油1又は2、100重量部に対し、式(1)で表される化合物A～Hを所定量配合し冷凍機油を調製した。この冷凍機油100重量部に対して、汚れaを1重量部混合し試験油を調製した。また、調製した冷凍機油の25℃における体積抵抗率を測定した。その結果を表1、2に示す。体積抵抗率は、JIS C2101に準拠し、温度25℃の恒温槽((株)ナガノ科学機械製作所製)中で測定を行った。また、液体用電極セルとして総研電機株式会社のELECTRODE (TYPE) OBE-2を、抵抗測定器としては株式会社アドバンテストのR8340Aを用いた。

【0038】

【表1】

		冷凍機油組成物			体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	汚れ溶解力 均一溶解温度範囲
		エステル基油	式(1)で表される化合物	配合量* (重量部)		
本 発 明 品	1	1	A	10	$3.8 \times 10^{13}$	40℃以上
	2	1	B	25	$1.2 \times 10^{13}$	30℃以上
	3	1	B	20	$2.2 \times 10^{13}$	30℃以上
	4	1	B	15	$3.1 \times 10^{13}$	40℃以上
	5	1	B	10	$4.0 \times 10^{13}$	40℃以上
	6	1	B	5	$6.6 \times 10^{13}$	50℃以上
	7	1	C	2	$2.0 \times 10^{13}$	40℃以上
	8	1	D	5	$3.8 \times 10^{13}$	60℃
	9	1	E	20	$1.6 \times 10^{13}$	50℃以上
	10	1	E	15	$2.1 \times 10^{13}$	50℃以上
	11	1	E	10	$1.9 \times 10^{13}$	50℃以上
	12	1	E	5	$5.0 \times 10^{13}$	60℃
	13	1	F	5	$3.7 \times 10^{13}$	50℃以上
	14	2	B	5	$1.8 \times 10^{13}$	40℃以上
	15	2	C	5	$1.2 \times 10^{13}$	40℃以上
	16	2	E	5	$2.5 \times 10^{13}$	20℃以上
	17	2	G	5	$3.1 \times 10^{13}$	50℃以上
	18	2	H	5	$2.2 \times 10^{13}$	50℃以上

\* : エステル基油 100重量部に対する配合量

【0039】

【表2】

		冷凍機油組成物			体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	汚れ溶解力 均一溶解温度範囲
		エステル基油	式(1)で表される化合物	配合量 * (重量部)		
比較品	1	1	なし	0	$2.1 \times 10^{15}$	60℃においても不溶
	2	1	B	1	$8.4 \times 10^{13}$	60℃においても不溶
	3	1	B	27	$9.1 \times 10^{12}$	30℃以上
	4	1	B	30	$7.8 \times 10^{13}$	30℃以上
	5	1	E	1	$7.9 \times 10^{13}$	60℃においても不溶
	6	1	E	27	$8.8 \times 10^{13}$	40℃以上
	7	1	E	30	$5.7 \times 10^{12}$	40℃以上
	8	1	F	1	$8.5 \times 10^{13}$	60℃においても不溶
	9	1	F	30	$7.1 \times 10^{12}$	30℃以上
	10	2	なし	0	$5.0 \times 10^{14}$	60℃
	11	2	E	1	$4.0 \times 10^{13}$	60℃
	12	2	E	30	$1.3 \times 10^{12}$	20℃以上
	13	2	H	1	$3.6 \times 10^{13}$	60℃
	14	2	H	30	$1.4 \times 10^{12}$	50℃以上

\* : エステル基油 100重量部に対する配合量

【0040】表1、2に示すように、エステル基油1又は2、100重量部に対して、式(1)で表される化合物A～Hを2重量部以上加えると均一溶解温度範囲がエステル基油1又は2自身のそれよりも低い。したがって、式(1)で表される化合物A～Hを2重量部以上加えることにより汚れ付着抑制力の効果がみられた。しかし、体積抵抗率をみると、式(1)で表される化合物の配合量が25重量部を越えると $1 \times 10^{13}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を下回っている。従って、式(1)で表される化合物の配合量はエステル基油100重量部に対して2～25重量部が好適である。

#### 【0041】実施例2

エステル基油1、100重量部に対して式(1)で表される

化合物Bを11.11重量部あるいはCを2.04重量部配合した冷凍機油に汚れbを冷凍機油100重量部に対して5重量部添加し試験油を調製した。キャピラリーを備えた200Wレシプロ型圧縮機にこの試験油を210g封入し、続いて1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)70gを封入し、レシプロ型圧縮機の上部温度110℃で連続200時間運転したのち、キャピラリーの汚れを目視により調べた。その結果を表3に示す。本発明品は、式(1)で表される化合物を含有しない比較品15に比べキャピラリーに汚れの付着もない。

#### 【0042】

【表3】

(200Wレシプロ、汚れb)

	エステル基油	式(1)で表される化合物	配合量* (重量部)	キャピラリーの汚れ
本発明品19	1	B	11.11	無し
本発明品20	1	C	2.04	無し
比較品 15	1	なし	なし	有り

\* : エステル基油 100重量部に対する配合

## 【0043】実施例3

エステル基油2、100重量部に対して式(1)で表される化合物Cを2.04重量部配合した冷凍機油に汚れaを冷凍機油100重量部に対して5重量部添加し試験油を調製した。キャピラリーを備えた150Wレシプロ型圧縮機にこの試験油を310g、続いて1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)100gを封入し、レシプロ型圧縮機の上部温度1

10℃で連続200時間運転したのちキャピラリーの汚れを目視により調べた。その結果を表4に示す。本発明品は、式(1)で表される化合物を含有しない比較品16に比べキャピラリーに汚れの付着もない。

【0044】

【表4】

(150Wレシプロ、汚れa)

	エステル基油	式(1)で表される化合物	配合量* (重量部)	キャピラリーの汚れ
本発明品21	2	C	2.04	無し
比較品 16	2	なし	なし	有り

\* : エステル基油 100重量部に対する配合

## 【0045】実施例4

エステル基油2、100重量部に対して式(1)で表される化合物Bを11.11重量部配合した冷凍機油に汚れbを冷凍機油100重量部に対して5重量部添加し試験油を調製した。キャピラリーを備えた1kWロータリー型圧縮機にこの試験油を370g、続いて1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)380gを封入し、ロータリー型圧縮機の上部

温度110℃で連続200時間運転したのちキャピラリーの汚れを目視により調べた。その結果を表5に示す。本発明品は、式(1)で表される化合物を含有しない比較品17に比べキャピラリーに汚れの付着もない。

【0046】

【表5】

(1kWロータリー、汚れb)

	エステル基油	式(1)で表される化合物	配合量* (重量部)	キャピラリーの汚れ
本発明品22	2	B	11.11	無し
比較品 17	2	なし	なし	有り

\* : エステル基油 100重量部に対する配合

## 【0047】実施例5

エステル基油1、100重量部に対して式(1)で表される化合物Cを2.04重量部配合した冷凍機油に汚れcを冷凍機油100重量部に対して5重量部添加し試験油を調製した。キャピラリーを備えた200Wレシプロ型圧縮機にこの試験油を210g封入し、続いて1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)70gを封入し、レシプロ型圧縮機の上部

温度110℃で連続200時間運転したのち、キャピラリーの汚れを目視により調べた。その結果を表6に示す。本発明品は、式(1)で表される化合物を含有しない比較品18に比べキャピラリーに汚れの付着もない。

【0048】

【表6】

(200Wレシプロ、汚れc)

	エステル基油	式(1)で表される 化 合 物	配合量・ (重量部)	キャピラーの 汚れ
本発明品23	1	C	2.04	無し
比較品 18	1	なし	なし	有り

\* : エステル基油 100重量部に対する配合

【0049】

【発明の効果】本発明により、エステル基油に特定のエーテル化合物を混合することにより、キャピラリーなど

冷凍サイクル内の汚れ付着の抑制に非常に優れた冷凍機油、及び冷凍機作動流体用組成物を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 1 0 M 145/38

C 1 0 M 145/38

169/04

169/04

// (C 1 0 M 169/04

105:38

145:36

145:38

129:16

129:70)

C 1 0 N 20:00

30:04

40:30

(72)発明者 小林 勇一郎

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72)発明者 平 幸治

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内